

RF 스퍼터링법에 의한 SBT박막의 분극특성

Polarization Properties of SBT Thin Film by RF Sputtering

김태원*, 조춘남*, 김진사*, 유영각**, 김충혁*, 박용필***, 이준웅****

kim tae won, cho choon nam, kim jin sa, you young kac, kim chung hyeck, park yong pil, lee joon ung

Abstract

The $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/TiO₂/SiO₂/Si) using RF sputtering method. The SBT thin films deposited on substrate at 400- 500[°C]. SBT thin film deposited on Pt-coated electrodes have the cubic perovskite structure and polycrystalline state. With increasing annealing temperature from 600[°C] to 850[°C], fluorite phase was crystalized to 650[°C] and Bi-layered perovskite phase was crystalized above 700[°C]. The maximum remanent polarization is $11.73 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 500[°C] of substrate temperature and 750[°C] annealing temperature for 30min.

Key Words(중요용어) : $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, RF sputtering method, perovskite phase, annealing, substrate

1. 서론

반도체소자 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자 회로 및 부품에 대한 미세화, 고집적화 및 고속화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 시대적 기술환경의 변화에 따라 전자 부품에 있어서도 보다 우수한 전기적, 구조적 특성을 갖는 박막소자에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.⁽¹⁾ 그동안, FRAM용 강유전체 박막재료로서 여러 종류의 물질이 제안되어 왔으나, 최근에는 Lead계열의 PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)와 비스무스계열의 SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)가 가장 안정적인 특성을 나타내고 있으며, 현재는 이 물질들을 중심으로 메모리를 구현하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. FRAM용

강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며 PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 가지고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치 시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 시효(aging)와 피로(fatigue) 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 특히, 실제 응용시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계열의 SBT 박막과 PZT 박막을 비교하면, SBT 박막이 fatigue, imprint, retention, leakage current 등의 특성에서 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다.⁽²⁾⁻⁽⁶⁾ 따라서 본 실험에서는 비교적 안전성과 재현성이 좋은 RF magnetron sputtering 방법을 사용하여 최적의 증착조건을 찾기위해 증착온도, 열처리온도 등의 조건에 따른 SBT박막의 구조적 특성 및 분극특성에 관하여 고찰하였다.

* 광운대학교 전기공학과
** 충청대학 전자과
*** 동신대학교 전기전자공학과
****한국전기전자재료학회장

2. 실험

2.1 SBT 타겟 및 박막 제조

본 연구에서는 타겟을 제조하기 위하여 SrCO_3 , Bi_2CO_3 , Ta_2O_5 등의 시료를 사용하였으며, 시료는 기본 조성식 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)으로 하여 타겟을 제작하였다. SBT 타겟을 RF스퍼터링 장치의 타겟 홀더에 부착한 후에 기판과 타겟의 거리는 45[mm]로 하였다. 기판은 비저항값이 22.0~38.0 [Ωcm]인 P-type Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며, 사양은 SiO₂-3000[A], TiO₂-200[A], Pt-1500[A] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[mm]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척하므로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였다. SBT박막에 대한 스퍼터링 증착 조건은 표1과 같다. 증착된 박막은 600~850[°C]에서 산소분위기에서 30분간 열처리 하였다. 또한 상부전극(top electrode)은 DC 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 백금(Pt)을 직경 0.25[mm]로 하여 1500[A]의 두께로 증착하여 사용하였다.

표 1. SBT박막의 스퍼터링 조건

Target(2inch)	SBT
Substrate	p-type Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
Base pressure	5×10 ⁻⁶ [Torr]
Working pressure	2×10 ⁻² [Torr]
RF power	140[W]
Annealing temperature	600~850°C
Substrate temperature	500°C
Ar : O ₂	1 : 1
Target-Substrate distance	45[mm]
Deposition time	2[hr]
Annealing time	30[min]

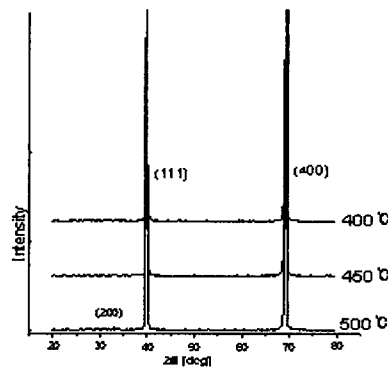
2.2 측정

열처리하여 얻은 SBT 박막에 대한 결정립의 크기 및 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하

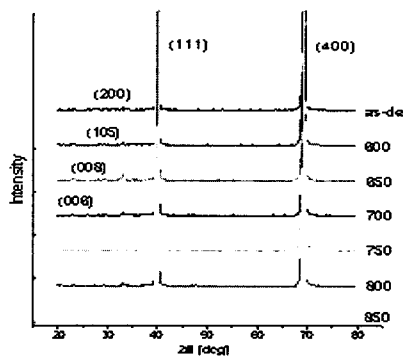
여 관찰하였다. 열처리온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 CuK-ALPHA1를 타겟으로 한 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 또한 강유전체의 히스테리시스 곡선, 분극보전특성을 관찰하기 위해 RT-66A 강유전체 테스터를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적인 특성분석



(a) 기판온도 : 400~500[°C]



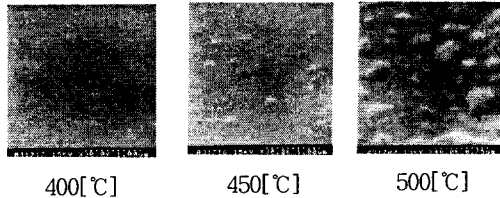
(b) 기판온도 500[°C](열처리온도 600~850[°C])

그림 1. 각각의 기판온도와 열처리온도에 따른 SBT 박막의 XRD 회절분석

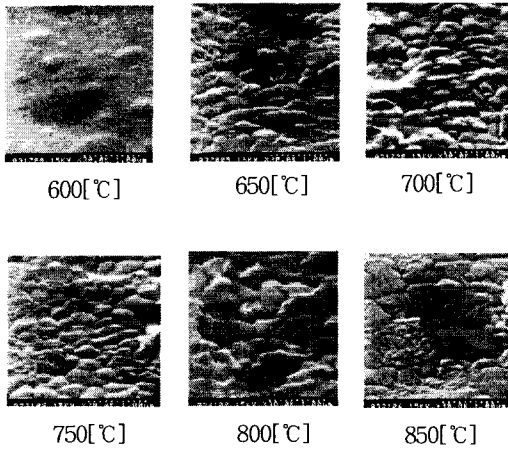
그림 1(a)는 400~500[°C]의 기판온도에서 Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) 기판에 증착된 SBT박막의 XRD 패턴이다. 기판 온도의 증가에 따라 (111), (400),

(200)피크가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 1(b)는 500[°C]의 기판온도에서 같은 기판에 증착되어진 후, 600~ 850[°C] 에서 각각 열처리한 SBT박막의 XRD패턴이다. 그림1(b)에 나타난 (006), (008) 피크는 650[°C]이하에서는 뚜렷하게 나타나지만 열처리 온도가 증가할수록 피크가 감소하고 (105), (111), (400), (200)피크는 증가하는 것을 볼 수 있다. 750 [°C] 이후에는 거의 모든 피크는 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 500[°C]의 기판온도에서 증착한 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 열처리 온도 750[°C]에 의해 가장 양호한 결정화 및 결정성장을 보이는 것으로 사료된다.

3.1.1 SBT박막의 미세구조



(a) 각각의 기판온도에서 증착된 박막의 SEM사진



(b) 각각의 열처리 온도에 따른 박막의 SEM사진
(기판온도 500[°C])

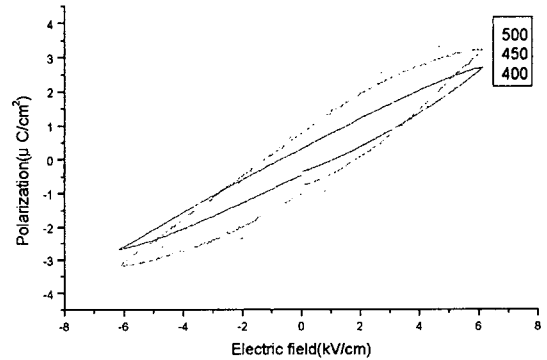
그림 2. 각각의 기판온도와 열처리온도에 따른 SBT 박막의 SEM사진

그림 2(a)는 Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) 기판에 다양한

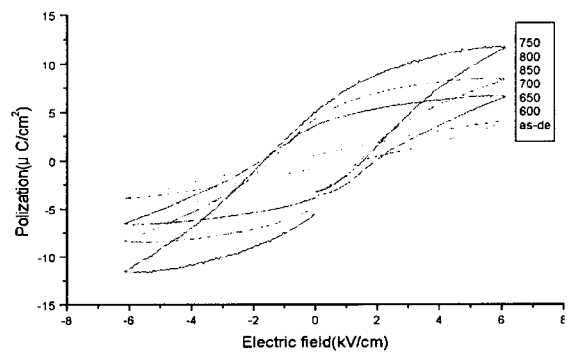
온도에서 증착되어진 박막의 SEM사진을 보여주고 있다. 450[°C] 기판온도에서 증착된 박막은 작은 결정립을 형성하며, 500[°C]에서는 뚜렷하게 성장된 결정립을 관찰할 수 있었다. 그림2(b)는 500[°C]의 기판온도에서 증착되어지고 다양한 온도에서 열처리된 SBT박막의 결정립을 보여준다. 600[°C]에서 서서히 성장하기 시작해서 700[°C]에서는 결정들이 크게 성장하고 있으며 750[°C]에서는 결정립들이 고르게 성장되어 있음을 볼 수 있다.

3.2 분극특성

3.2.1 SBT 박막의 히스테리시스 곡선



(a) 각각의 기판온도에 따른 박막의 P-E 이력곡선



(b) 각각의 열처리온도에 따른 박막의 P-E 이력곡선
(기판온도 500[°C])

그림 3. 각각의 기판온도와 열처리온도에 따른 SBT 박막의 P-E 이력곡선

그림 3(a)는 각각의 기판온도(400, 450, 500[°C])에 대한 SBT박막의 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 기판온도에 따른 SBT박막의 잔류분극(2Pr) 값은 각각 2.68, 3.21, 3.57[$\mu\text{C}/\text{cm}$] 값을 나타내었다. 500[°C]에서 증착한 박막의 잔류분극 값이 가장 크게 나타났다. 그림 3(b)는 각각의 열처리온도(600~850[°C])에 따른 SBT박막의 이력곡선을 나타내고 있다. 500[°C]의 기판온도에서 증착되어지고 600~850[°C]에서 열처리한 박막의 잔류분극(2Pr)값은 표2와 같다. 650[°C]이하에서 열처리한 박막은 거의 선형적인 P-E 특성을 보여주고 있으며, 750[°C]에서 열처리한 박막에서 전형적인 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 750[°C]에서 열처리한 박막의 히스테리시스 곡선은 거의 비슷한 모양을 보이고 있으나 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극 값이 증가하지만 최대 잔류분극값(11.73[$\mu\text{C}/\text{cm}$])을 갖는 열처리온도인 750[°C] 이상에서 잔류분극값이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 이 잔류분극 값은 RF 스퍼터링을 사용하여 같은 온도에서 열처리 한 박막의 잔류분극 값(약10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)보다는 크다는 것을 알 수 있다.^{(7)~(8)}

표 2. 각각의 온도에서 열처리된 SBT박막의 잔류분극 값 (증착온도 500[°C])

[°C]	600	650	700	750	800	850
2Pr	3.98	4.66	6.69	11.73	9.87	8.22

(잔류분극(2Pr)의 단위 : [$\mu\text{C}/\text{cm}$])

결론

RF magnetron sputtering법을 사용하여 각각의 기판온도(400~500[°C])에서 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막을 증착한 후, 각각의 열처리온도(600~850[°C])에 따라 박막의 미세구조 및 분극특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

- (1) 결정립은 600[°C]에서 서서히 성장하기 시작해서 700[°C]에서는 결정들이 크게 성장하고 있으며 750[°C]에서는 결정립들이 고르게 성장되어 있음을 볼 수 있다.
- (2) 500[°C]의 기판온도에서 증착한 SBT박막의 결정화 및 결정성장은 열처리온도 750[°C]에 의해 가장 양호한 결정화 및 결정성장을 보이는 것으로 사료된다.
- (3) 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극 값이 증가하지만 최대 잔류분극값(11.73[$\mu\text{C}/\text{cm}$])을 갖는 열

처리온도인 750[°C] 이상에서 잔류분극값이 감소하는 것을 관찰 할 수 있다.

참고문헌

- [1]. Bulletin of the Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineering, Vol.13, No.4, pp33~38(2000)
- [2]. Kaoru Miura et al, "The effect of Bi ions substituting at the Sr site in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", Jpn. J. Appl, Vol. 37(1998)
- [3]. Shin-ichi et al, "Effects of annealing in Ar gas on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film", Jpn. J. Appl, Vol. 37(1998)
- [4]. S. Y. Chen et al, "Aging behavior and recovery of polarization in $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", J. Appl. Phys, Vol.87, No.6, pp3050~3055, 15 March (2000)
- [5]. Ichiro Koiwa et al, "Effects of H₂ sintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol - Gel Method ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 Pt.1, No.9B, pp5192~5197, (1998)
- [6]. C. H. Yang et al, "Temperature dependence of the Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering", J. Electrochem. Soc, Vol. 145, No. 4, pp1330~1334(1998)
- [7]. K. J. Cho et al, "Microstructure dependent ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, No. 3, pp1258~1261, (1998)
- [8]. Z. Z. Huang et al, "Preparation and electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ceramic" J. Material science 35, pp1793~1797(2000)